



(2000円)

特 許 願

昭和48年 3 月 26 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発 明 の 名 称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 発 明 者

住 所 広島県大竹市西条2-9三菱レイヨン小島社宅  
氏 氏 井 手 文 雄 (ほか2名)

3. 特 許 出 願 人

住 所 東京都中央区京橋2丁目8番地  
名 称 (603) 三菱レイヨン株式会社  
代表者 清水 喜三郎

4. 代 理 人

住 所 東京都港区芝罘平町13番地新光虎ノ門ビル  
電 話 (504) 0721  
氏 名 弁護士(6579) 青 木 朗 貴 (ほか3名)

5. 添 附 書 類 の 目 録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 委 任 状 1 通
- (3) 願 書 副 本 1 通

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特 許 請 求 の 範 囲

- (I) ポリ塩化ビニルもしくは少なくとも80% (重量%、以下同様) 以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体又はこれらの混合物99.9~80部(重量部、以下同様)、および
- (II) 20~60部のメチルメタクリレートと重合後この重合体(以下(A)成分という。)に80~40部のステレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの単量体混合物(以下、(B)成分という。)を添加し重合させて得られる二成分重合体Q1~20部からなり、

上記(A)成分の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が2.0以上( $C=0.10g/100ml$  クロロホルム、25℃で測定)であり、同様の条件で測定した(B)成分重合体の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が1.0以下であ

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-120945

⑬公開日 昭49.(1974)11. 19

⑫特願昭 48-33465

⑭出願日 昭48.(1973)3.26

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号

⑮日本分類

7438 48

250C121.83

7202 48

250C142.182

つて、しかも(B)成分中ステレンが30~80%、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルが70~20%であることを特徴とする良好な加工性を有する塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物に關し、さらに詳しくは、塩化ビニル系樹脂ならびに一段目にメチルメタクリレートと重合し、二段目にステレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの混合物を重合して得られる二成分重合体とからなる新規な塩化ビニル系樹脂組成物に關する。

ポリ塩化ビニルは良好な化学的物理的性質を有し、広く用いられているが、種々の意味で加工性が悪いという欠点がある。即ち、熔融粘度が高く、流動性が悪くかつ熱分解し易い為成形加工領域が狭いばかりでなく、ゲル化速度が速く、ロールなどの連続操作等で速やかに粉体から均一な成形物を得難く、熔融成形物の表面状態が劣悪になる

場合が多い。可塑剤の添加によつてこれらの欠点の一部を解決することはよく知られているが、可塑剤の揮発、逸散等の問題がある他に、機械的性質の低下をもたらし、硬質の用途の全面的解決にはほど遠い。

一方、成形品の表面を平滑にし、長時間の成形中、裏面の光沢を付与したり、ゲル化速度をはやめたり、深絞りをも可能にしたり、あるいは金属面への粘着性を低下させることによつて生産性を向上させたりという、いわゆる加工性の向上を目的として従来から塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつか加工助剤として検討されてきた。しかし、上述の要求を悉く満足する方法は未だかつて提案されていない。即ち、メチルメタクリレートとスチレンとの共重合体を加える方法（特公昭32-41440）は溶融粘度の低下はごくわずかであり、又、成形品の表面を平滑にする効果はわずかである他、金属面への粘着性の改善などは全く認められない。スチレンとアクリロニトリルとの共重合体を加える方法（特公昭29-

5246）は熱安定性が悪く、ゲル化速度、深絞り等と与える効果は殆んど認められない他、滑性への効果も全く認められない。

これらのものに較べると、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は（特公昭40-5311、46-1865）ゲル化速度の促進効果が大きく、又、特に高価での引張伸びが増大するなどの二次加工性が大巾に改善されるが、一方では押出しフィルム之光沢の欠如、未ゲル化物の発生（フィッシュアイとも呼ばれる）等商品としての品質に劣る弊点を有している。

近年、シートあるいはフィルムの成形方法としてカレンダーリングがその重要性を増しつつあるが、上記メチルメタクリレート系重合体は本質的に金属面への粘着性が大きい為に、これと塩化ビニル系樹脂との混合組成物は、仕上げロール面に対する粘着性が増加し、そのために、シートやフィルム表面に欠陥を生じるという欠点をも有している。更に、上記粘着性に加えてメチルメタクリレート系重合体は溶融粘度が高く、これら粘着

性と溶融粘度の高さが原因となつてメチルメタクリレートを主成分とする重合体を添加した塩化ビニル系樹脂組成物の成形時には、トルク（混練抵抗）が著るしく増大するという生産性に関連した欠点が見出されている。これらの欠点を改善する目的で種々の滑剤の併用が検討されているが塩化ビニル系樹脂組成物の物理的性質からみて使用量には上限があり、従つて、滑性の持続性という面では効果が小さい。

前記メチルメタクリレート系樹脂の優れた加工特性を保有しながら且つ、優れた滑性持続性をも併有するには、ポリメチルメタクリレートの形状を失われぬ形で、更に滑性の優れた物質を何らかの方法で添加させる、好ましくは、ポリメチルメタクリレートの粒子の周囲に密に存在させてやれば良いと思われる。

以上の思想のもとに本発明者等は広範囲な検討をおこなつた結果、まず、メチルメタクリレートを重合して重合体の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が2.0以上（ $C=0.10g/100ml$ クロロホルム、25℃で測

定）に達した後、この重合体(A成分)にスチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの混合物(B成分)を添加して重合し(B成分重合体の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が1.0以下； $C=0.10g/100ml$ クロロホルム、25℃で測定)得られる二段重合物を用いることによりポリメチルメタクリレートの有する二次加工性を具備したまゝ優れた滑性持続性を有する塩化ビニル系樹脂組成物が得られることが判明した。

本発明に係る塩化ビニル系樹脂組成物は、

- (I) ポリ塩化ビニルもしくは少なくとも80%以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な重合体との共重合体又はこれらの混合物99.9~80部、および
- (II) 20~60部のメチルメタクリレートを重合後この重合体(A成分)に80~40部のスチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの単量体混合物(B成分)を添加し重合させて得られる二段重合物0.1~20部からなり、

上記A成分の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が2.0以上( $C=0.10g/100ml$  クロロホルム、25℃で測定)であり、同様の条件で測定したB成分重合体の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が1.0以下であつて、しかもB成分中スチレンが30~80%、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルが70~20%であることを特徴とする。

この塩化ビニル系樹脂組成物は、透明性を維持し、高温時における伸びが大きいなどポリ塩化ビニル樹脂よりも二次加工性に優れ、なかかつロール面からの離型性が大きく、滑性の長期持続性に極めて優れた特性を有する。

以下本発明を詳細に説明する。

(I)成分のポリ塩化ビニル系樹脂はポリ塩化ビニル、少なくとも80%以上が塩化ビニル成分である共重合体またはその混合物であつて、通常用いられている重合体の中から選ぶことができる。

(II)成分と混合する(I)成分の使用量は0.1~2.0部が好ましい。0.1部以下では効果が現れなくなり、又、2.0部以上では塩化ビニル系樹脂本来の特徴

を損う。

次に(II)成分について詳しく説明する。

(II)成分の特徴は、塩化ビニル系樹脂と相溶性が大であるポリメチルメタクリレート相(A成分)を一成分とし、(A)成分の存在下でスチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの単量体混合物(B成分)を重合せしめた点にあり、分る量の大なるポリメチルメタクリレートの鎖の周囲に、低分子量のB成分重合体が極めて均一に分散あるいは一部グラフトした状態で存在する形態をとっている。かくして、優れた滑性の持続性が得られるのである。

この思想は滑性、あるいは金属面からの離型性などの新しい観点から塩化ビニル系樹脂の加工特性を検討するうえに極めて有用であり、例えば(A)成分あるいは(B)成分重合体をそれぞれ単独に用いても優れた滑性は得られないし、又、B成分を才一段階で重合し、B成分重合体の存在下で(A)成分単量体の重合をおこなつた場合、即ち、本発明と全く逆の合成方法(逆二段重合)をとつた場合

(この方法は最近、米国のローランドハース社より提案された。フランス特許第2,101,814および南ア特許第7104627参照。)はもともと滑性効果を内蔵しているB成分重合体の表面を粘着性的大であるポリメチルメタクリレート(A成分)で覆つてしまう為に金属面からの離型性あるいは滑性の長期持続性などの当初の目的を十分に達成することはできない。また、高温下での伸び、ゲル化速度等が非常に小さくなり二次加工性に悪影響を及ぼす。これは、グラフト活性からみて、上記の如き方法ではメチルメタクリレート(A成分)の多くがB成分重合体上にグラフトすることが考えられ、従つて(A)成分とB成分重合体のそれぞれの特性を相殺するであろうことからも理解できるところである。

本発明の思想に近い他の手段としては(A)成分単量体とB成分とを独自に重合後、ラテックス状で混合して塩析する方法が考えられる。この場合は上記逆二段重合物よりも活性に優るが、本発明には及ばない。さらに、この方法は極めて製造し

にくいという難点がある。即ち(A)成分単量体とB成分をそれぞれ独立に重合したのちに、ラテックス状で混合するという手順が極めて煩雑である他に、ことに加え、B成分重合体の見掛け上のガラス転移温度が常温以下である為にラテックス混合物を塩析しても、凝固粒子は粗大となり、従つて、これを乾燥後クラッシュ等を用い粉砕する工程が必要となる。これらの比較は実施例1の表1に実証されるとおりである。

本発明の(II)成分の合成において、(A)成分の存在下でB成分を重合すると、恐らく幾分膨潤した水溶性のポリメチルメタクリレートのエマルジョン粒子の表層に疎水性のB成分が侵入して重合を開始し、結果として内側に(A)成分、外側にB成分という配置を有する極めて理想的な分散状態が実現するものと考えられ、(A)成分とB成分とのそれぞれの相乗効果によつて優れた加工特性を発揮すると解釈される。グラフト活性的には、B成分が(A)成分上にグラフトする確率は極めて低いが、(A)成分の存在下でB成分を重合することによつて上記

の如き理想的な分散状態が得られるのであろう。

次に各成分の説明をおこなうと、メチルメタクリレート成分 (IA成分) は (IA、IB両成分の合計量 100部に対し 20～60部が適当であり、好ましくは 40～50部である。60部を超えると、ポリメチルメタクリレートの特徴が強くなりすぎて本来の目的の滑性が損われる。20部未満では、滑性以外の二次加工性が全く損われる他に滑性の持続性も悪くなる。

IA成分の分子量が大であることは本発明の一つの特徴であり、少くとも還元粘度  $\eta_{sp}/C$  が 2.0 以上 ( $C=0.10g/100ml$  クロロホルム、25℃で測定) であることが、優れた二次加工性ならび滑性持続性を発揮する為に必要である。 $\eta_{sp}/C$  が 2.0 未満では、ポリメチルメタクリレート本来の加工特性に及ぼす効果が認められない他に、低分子量のIB成分重合体との相乗効果も小さく、滑性持続性も低い。

IB成分は (IA、IB両成分の合計量 100部に対し 40～80部、好ましくは 50～60部である。

80%を超えると、最終生成物のゲル化挙動が極端に遅くなつてしまう為に、金属面からの離型性、押出量などが小さくなり滑性が相殺される結果、良い加工特性を示さない。

アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独あるいは二種以上同時に使用でき、特にガラス転移点の低い重合体、例えば、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルアクリレート等は効果が顕著である。

IB成分の結合様式としては重合体を混合した状態で添加する、即ち、スチレン成分と (メタ) アクリル酸エステル成分が共重合の形をとらせるこ

既に述べたように 40部未満では滑性が損われ、80部を超えると二次加工性および滑性が失われる。

IB成分重合体の大きな特徴は、分子量を極めて低く保つことであり、IB成分重合体単独の還元粘度  $\eta_{sp}/C$  を少くとも 1.0 以下 ( $C=0.10g/100ml$  クロロホルム、25℃で測定) にすることが優れた滑性を得る為に必要である。好ましくは  $\eta_{sp}/C$  が 0.8～0.2 である。 $\eta_{sp}/C$  が 1.0 を超えると、IB成分重合体の特徴である滑剤的役割が失われ、最終的に二段重合物は優れた滑性を示さない。

IB成分を構成するスチレンは 30～80%、他方のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルは 70～20% であり、好ましくはスチレン 50～70%、他成分が 50～30% である。スチレン含量が IB成分中 80% を超えると滑性が低下する他、最終生成物の透明性が損われる。一方、スチレン含量が 20% 未満、即ち、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル含量が

とが必要であり、スチレンにアクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステルをグラフトさせたり、又は、その逆の結合様式をとらせてはならない。生成物のなかに、例えばスチレン等の結合がブロック的に存在すると最終生成物を塩化ビニル系樹脂に混合した組成物は全く、その透明性を失うことになる。

以上述べた如く、本発明は極めて明確なる思想のもとに鋭意検討し、到達した結果であつて、本発明に示される各要件を全て満足するように合成された二段重合物を用いて初めて優れた加工特性、滑性を有する塩化ビニル系樹脂組成物の製造が可能となるのである。

二段重合物 (II) を合成する際の乳化重合において、乳化剤として通常知られるものが使用でき又、重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレドックス系のものが用いられる。重合体の還元粘度  $\eta_{sp}/C$  は連鎖移動剤、重合温度等の一般の方法にて任意に調節される。

以上の要領で合成された二段重合物 (II) と塩化ビ

ニル系樹脂(II)との混合は、一般に常用される方法に従つて行うことができる。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下、実施例について本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

攪拌機および置流冷却器つき反応容器に蒸留水250部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダー塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部ならびメチルメタクリレート50部、*n*-オクチルメルカプタン0.015部とを仕込み、容器内を窒素にして攪拌したのち攪拌下、反応容器を65℃に昇温し、3時間加熱攪拌した。続いてスチレン30部、*n*-ブチルアクリレート20部および*n*-オクチルメルカプタン1.5部の混合物を1時間にわたつて添加し、添加終了後、更に5時間継続攪拌して重合を終了した。このラテックスを冷却後、塩化アルミニウムにて塩析し、伊過、水洗、乾燥

後、50部のメチルメタクリレートと0.015部の*n*-オクチルメルカプタンの混合物を1時間にわたつて添加し、添加終了後、更に3時間重合を継続し、反応を完結させ、比較例(2)を得た。

又、蒸留水250部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダー塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート50部、スチレン30部、*n*-ブチルアクリレート20部および*n*-オクチルメルカプタン1.0部とを仕込み65℃にて5時間重合して比較例(5)を合成した。

上記各試料の3部をポリ塩化ビニル(平均重合度71.5)100部、ジブチル錫マレート20部、エボキシ系可塑剤1.8部、滑剤0.4部と共にヘンシエルミキサーにて混合し、内温120℃にてブレンドを終了し、以下の試験に供した。

以上の塩化ビニル系樹脂組成物の加工性の御定結果を表1にまとめて示した。なお上記試料を含まないポリ塩化ビニルのみの場合を比較例(6)とした。

表1から明らかなように、(A)成分あるいは(B)成

して試料(a)を合成した。

同様な反応条件下にて、蒸留水250部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダー塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート100部および*n*-オクチルメルカプタン0.03部とを仕込み65℃にて3時間重合して、比較例(3)を得た。

同様にして、蒸留水250部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダー塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、スチレン60部、*n*-ブチルアクリレート40部および*n*-オクチルメルカプタン3.0部とを重合して比較例(4)を得た。

比較例(3)で合成したラテックス50部と比較例(4)で合成したラテックス50部とをラテックス状で混合したのち塩析し比較例(1)を得た。

同様な反応容器内に蒸留水250部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダー塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、スチレン30部、*n*-ブチルアクリレート20部および*n*-オクチルメルカプタン1.5部を仕込み65℃にて5時間重合

分のそれぞれを単独で用いた場合(比較例(3)、(4))あるいは全ての成分を共重合体にしてしまつた場合(比較例(5))等は滑性への効果は全く認められない。

逆二段重合法(比較例(2))ならびにラテックス状での混合物(比較例(1))の滑性は上記の比較例よりはるかに大であるが、ロール練り時間と共に滑性が低下し滑性の持続性がない他、押出量も小さく、且つ高温下における伸びおよびゲル化速度が低く二次加工性に劣る。

本発明例はロール滑性、吐出量共に優れるほか高温での引張伸びも、ポリ塩化ビニルよりも大となり二次加工特性をも具備している。

以下余白

表 1 重合物の合成方法の影響

重合物の組成	加工					物性	
	(A)成分 *1 MMA %	(B)成分 *2 St %	*3 St 40 gsp/ BuA 60	*4 St 40 gsp/ BuA 60	*5 St 40 gsp/ BuA 60	*6 200℃ 吐出量 (g/分)	*7 吐出量 (g/分)
試料	50	30	30/20 0.6	30/20 0.6	30/20 0.6	502	210
(1)	50	30	30/20 0.6	30/20 0.6	30/20 0.6	311	181
(2)	50	30	30/20 0.6	30/20 0.6	30/20 0.6	278	179
(3)	100	30	0	0	0	280	230
(4)	0	1	80/40 0.6	80/40 0.6	80/40 0.6	262	165
(5)	HEMA/81/BuA=50/20		HEMA/81/BuA=50/20	HEMA/81/BuA=50/20	HEMA/81/BuA=50/20	219	180
(6)	ブレン		HEMA/81/BuA=50/20	HEMA/81/BuA=50/20	HEMA/81/BuA=50/20	212	150
比較例							
(7)							12
(8)							18
(9)							20
(10)							08
(11)							48
(12)							26
(13)							1

を混練りし一定時間後のロール表面からの剥離性を比較した。評価は通常の5点法とし5が剥離性最高、1を剥離性最小としてある。即ち数値の5に近い程、粘性が大になることを示す。

\*7 2.5φ押出機を用いて一定の押出条件(回転数40 rpm,  $C_1 = 120$ ,  $C_2 = 160$ ,  $C_3 = 180$ ,  $C_4 = 190$ ,  $\Delta T = 190^\circ\text{C}$ )にて厚さ0.2mmのT-ダイシートを成形しその吐出量を測定した。

\*8 上記T-ダイシートを185℃にて加圧プレスして厚さ1mmのプレス板を作成後ダンベル試片として、150℃に調温したテンション引張試験機を用いて破断伸度を測定。引張速度50mm/分。

\*9 プラベーター-プラスチックローダー

特開 昭49-120945 (5)

付号の説明 ← (A)成分単量体の重合後(B)成分を添加して重合

+ (A)成分と(B)成分重合体とをラテックス状で混合

→ (B)成分の重合後、(A)成分単量体を添加して重合

\*1 メチルメタクリレート

\*2 メチルメタクリレートの $\eta_{sp}/C$   
 $C = 0.10\text{g}/100\text{ml}$  クロロホルム  
25℃で測定

\*3 スチレン

\*4 n-ブチルアクリレート

\*5 スチレンとn-ブチルアクリレートとの共重合体としての $\eta_{sp}/C$   
あらかじめ作成した連鎖移動剤の量と $\eta_{sp}/C$ との検査値より算出

\*6 6インチロールを用い、ロール間隔2mmにて試料200

を用いて測定した時の最大トルクに到る迄の時間を示し、値の小さい程ゲル化が速い。

(温度190℃、回転数30rpm、充填量60g、予熱5分)

#### 実施例 2

実施例1で合成した試料(a)と全く同様な手順で、n-オクタメルメルカプタンの量のみを変えて、各試料を合成した。

即ち、(B)成分は試料(a)と同様にし、但し50部のメチルメタクリレートと0.005部のn-オクタメルメルカプタンを用いて $\eta_{sp}/C$ が5.0の(A)成分を有する試料(b)を同様に0.025部のn-オクタメルメルカプタンを用いて $\eta_{sp}/C$ が2.0の(A)成分を有する試料(c)を合成した。全く同様にし0.05部のn-オクタメルメルカプタンを用いて $\eta_{sp}/C$ が1.0の(A)成分を有する比較例(7)を、0.25部のn-オクタメルメルカプタンを用いて $\eta_{sp}/C$ が0.5の(A)成分を有する比較例(8)をそれぞれ合成した。

次に、(A)成分を試料(a)の合成手順と全く同様に



表 3 MMA 成分量の影響

	二成分混合時の組成				加工特性					
	MMA成分 重量%	St成分 重量%	組成比 St/MMA	組成比 St/MMA	射出成形					
					200℃時					
					射出速度 (P/分)					
					5	10	15	20		
比較例 (11)	80	20	12/7	0.6	33	32	30	362	0.8	
	(12)	70	30	18/12	0.6	35	35	34	401	0.9
発明例 (1)	60	40	24/16	0.6	39	39	39	486	1.0	
	(2)	45	55	33/22	0.6	40	40	40	529	1.2
	(3)	30	70	42/28	0.6	40	40	40	512	1.4
	(4)	20	80	48/32	0.6	39	39	39	468	1.6
比較例 (13)	10	90	84/16	0.6	36	36	35	335	4.5	

## 実施例 4

実施例 1 で合成した試料 (a) と同じ手順に従って、 $\eta_{sp}/C$  が 2.0 であるメチルメタクリレート重合体 (A 成分) を 80 部合成し、つづいて 1.5 部の n-オクチルメルカプタンと 4.0 部のスチレンおよび 1.0 部の n-ブチルアクリレートと同じ手順で添加重合して試料 (j) を得た。同様にして (B 成分) がスチレン 2.0 部と n-ブチルアクリレート 3.0 部とからなる試料 (k) を、スチレン 4.5 部と n-ブチルアクリレート 5 部とからなる比較例 (13) を更に、5 部のスチレンと 4.5 部の n-ブチルアクリレートとからなる比較例 (14) をそれぞれ合成した。

上記試料の各 3 部を実施例 1 で示した操作と同様に塩化ビニル樹脂に配合し、加工特性を測定し、結果を表 4 に示した。

(B 成分) のスチレン含量が 8.0% を超えるとロール滑性、吐出量共に低下する他に、透明性を失うようになる (比較例 (14))。

(B 成分) のスチレン含量が極端に低いと滑性が低下する以外に、ゲル化速度が著しく低下する

(比較例 (15))。

本発明例の範囲では上記加工特性はいずれも満足される。

以下余白

表 4 (B 成分) の組成比の影響

	二成分混合時の組成				加工特性							
	比較例 (14)	50	30	48/3	0.6	D-カーボン 200℃ 時				射出速度 (P/分)	ゲル化特性 Tmax (分)	透明性 透射率 (%)
						5	10	15	20			
発明例 (1)	80	20	40/10	0.6	39	39	39	39	501	1.1	9.5	
(2)	50	50	39/20	0.6	40	40	40	40	502	1.2	8.6	
(3)	50	50	20/30	0.6	39	39	39	39	500	1.6	8.2	
比較例 (15)	50	30	5/45	0.6	35	35	35	34	329	4.6	14.9	



\*10 吐出量の測定に用いたT-ダイシートを185℃にて加圧プレスして厚さ2mmのプレス板を作し、JISK-6714に準じて価値を測定した。価値が小さい程透明性に優れている。

## 実施例 5

実施例1で用いた反応容器を用いて試料(a)と同様な合成手順にて $\eta_{sp}/C$ が2.0のメチルメタクリレート成分4.5部からなる(a)成分を取合した。つづいて3.3部のスチレンと2.2部の2-エチルヘキシルアクリレートと2部のn-オクチルメルカプタンとから $\eta_{sp}/C$ が0.4の(b)成分を有する試料(b)を合成した。同様にして、(b)成分が、3.3部のスチレンと2.2部のエチルアクリレートとからなる試料(c)を、3.3部のスチレンと2.2部のメチルアクリレートとからなる試料(d)を、3.3部のスチレンと2.2部のブチルメタクリレートとからなる試料(e)を、3.3部のスチレンと2.2部の2-エチルヘキシルメタクリレートとからなる試料(f)を、

更に3.3部のスチレンと2.2部のメチルメタクリレートとからなる試料(g)をそれぞれ合成した。

上記試料の各3部を用いて実施例1で示したような操作で塩化ビニル樹脂の加工性を測定し、結果を表5に示した。各試料はいずれもロール性、吐出量共に良好な結果を与えた。

以下余白

表 5

試料	成分	吐出量 (g/分)					
		吐出量 (g/分)					
		5	10	15	20	25	30
(a)	$\eta_{sp}/C$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(b)	$\eta_{sp}/C$	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(c)	$\eta_{sp}/C$	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(d)	$\eta_{sp}/C$	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(e)	$\eta_{sp}/C$	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(f)	$\eta_{sp}/C$	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(g)	$\eta_{sp}/C$	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

- \*11 2-エチルヘキシルアクリレート  
 \*12 エチルアクリレート  
 \*13 メチルアクリレート  
 \*14 ブチルアクリレート  
 \*15 2-エチルヘキシルメタクリレート

## 実施例 6

ポリ塩化ビニル(平均重合度715)9.0部、MBS樹脂(メチルメタクリレート、ブタジエン、スチレン共重合樹脂:メタブレンO-200、三浦レイヨンK.K.製)1.0部、およびオクチルメルカプタン系安定剤1.5部、エボキシ系安定剤1.5部、ブチルメタクリレート1.0部、脂肪酸のポリグリコールエステル0.5部に試料(a)を1部混合し40φのブロー成形機を用いてブロー成形性のテストをおこなったところ同一の成形条件下で、試料(a)を含まない場合の1時間の生産量が16.6kgであり、約1時間後にボトルの表面が肌荒れしたのに対して試料(a)を含む場合の生産量は、25.4

にあり、しかも、8時間運転してもブローボットの表面は美事な光沢があつた。成形後ブローボットに氷水を入れ2時間氷水浴につけたのち2mの高さから落下してその破壊率を求めたところ、試料(a)を含ませる時も含む時もいずれも8%であつた。

#### 実施例 7

酢酸ビニル含量10%の塩化ビニル系共重合体(平均重合度800)100部、ジブチル錫マレート2.2部、ブチルステアレート1.0部、ステアリン酸0.5部、と共に試料(a)を3部混合し実施例1と同様にしてロール滑性を求めたところ20分後においても滑性は3.8を示し良好であつた。

#### 特許出願人

三菱レイヨン株式会社

#### 特許出願代理人

弁理士 青 木 朗  
弁理士 西 館 和 之  
弁理士 内 田 幸 男  
弁理士 山 口 昭 之

#### 手続補正書(自発)

昭和49年 2 月 15 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

#### 1. 事件の表示

昭和48年 特許願 第033465号

#### 2. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所

住 所  
(名 称) (603) 三菱レイヨン株式会社

#### 4. 代 理 人

住 所 東京都港区芝罘平町13番地  
静光虎ノ門ビル 電話(504)0721  
氏 名 弁理士(6579) 青 木 朗  
(外3名)

#### 6. 前記以外の発明者及び代理人

##### (1) 発 明 者

住 所 広島県大竹市黒川3丁目2-1 三菱レイヨン中浜家  
氏 名 岸 田 一 夫  
住 所 広島県大竹市黒川3丁目2-4 三菱レイヨン中浜アパート  
氏 名 岸 谷 川 章

##### (2) 代 理 人

住 所 東京都港区芝罘平町13番地静光虎ノ門ビル

電 話 (504) 0 7 2 1

氏 名 弁理士(7210) 西 館 和 之

住 所 同 所

氏 名 弁理士(7079) 内 田 幸 男

住 所 同 所

氏 名 弁理士(7107) 山 口 昭 之

#### 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

#### 6. 補正の内容

(1) 明細書第25頁第3行：「実施例に示した」とあるを「レドックス系触媒を用いる場合は実施例1に示した」と補正する。

(2) 明細書第25頁第11行：「…を一定にした。」とある後に次の文を加入する。

「また触媒としては、(A)、(B)各成分のそれぞれに対し0.4%のクメンハイドロパーオキサイドを単量体に溶解した形で使用し、またそれぞれに対し0.3%のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを用いた。」

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**